

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-23838

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 21/00  
67/00

識別記号

庁内整理番号  
6681-4 J  
6505-4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月12日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 7 頁)

⑮ 非粘着性ゴム組成物

豊中市上野西3-20-25

⑯ 特 願 昭56-108026

⑰ 発 明 者 新庄正義

摂津市北別府町3の25

⑱ 出 願 昭56(1981)7月9日

⑲ 出 願 人 ダイキン工業株式会社

⑳ 発 明 者 副井種臣

大阪市北区梅田1丁目12番39号

豊中市新千里東町2-5-A3  
-401

新阪急ビル

㉑ 発 明 者 植田豊

㉒ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

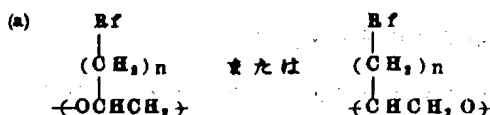
明 細 書

発明の名称 非粘着性ゴム組成物

特許請求の範囲

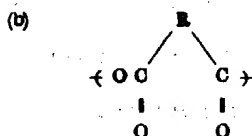
① 次の構成単位を有する含酸素ポリエステル系

共重合体



〔ただし、Rfは炭素数8~21のパーフルオロアルキル基、nは0または1の整数を示す。〕

および



〔ただし、Rは環状炭酸無水物から  $\begin{array}{c} \text{OOC-} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

を除いた残基を示す。〕

ならびに必要な応じ

(c)  $\text{-(OOR}_1\text{R}_2\text{OR}_3\text{R}_4\text{)-}$

〔ただし、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基もしくは置換基を有するアルキル基またはアリール基もしくは置換基を有するアリール基を示す。〕

および/または  $\begin{array}{c} \text{N(CH}_2\text{)}_m \\ | \\ \text{O=C-R}_5 \end{array}$

〔ただし、R<sub>5</sub>は水素原子、アルキル基またはアリール基、mは2または8の整数を示す。〕

をゴムに含有せしめたことを特徴とする非粘着

性ゴム組成物。

- ④ 上記共重合体をゴム中に生ゴムの重量に対し0.1~20重量%添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非粘着性ゴム組成物、発明の詳細な説明

ゴム成形物表面に非粘着性を賦与する手段としては大別して二つの手段が知られている。その一つは加硫成形後に離型塗膜を形成する方法であり、他の一つは生ゴムに所定の各種添加剤を配合して混練りを行う際に、粘着防止剤を配合して後加硫成形する方法である。前者についてはシリコン系、ワックス系などの離型剤が数多く開発され非粘着性をもたせるために使用されているが、非粘着性自体も決して満足出来るものではなく、またその効果の永続性や作業効率の点に於いても必ず

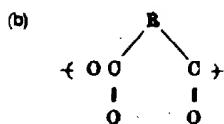
しも有効な方法とは言い難い。また後者の方法に於いては従来から低分子ポリテトラフルオロエチレン、ジメチルシロキサンオイル、ステアリン酸、フッ化カーボンなどが使用されて来たが、いずれの化合物も非粘着性を満足のいく程度に賦与し難い。

本発明者は上記難点に注目し特に後者の加硫剤の組成物に配合すべき非粘着性賦与剤について鋭意研究を続けて来た結果、ある特定の含弗素化合物が所期の目的を達成出来ることを見出しここに本発明を完成するに至つた。即ち本発明は、次の構成単位を有する含弗素ポリエステル系共重合体



(ただし、 $R_f$ は炭素数8~21のパーフルオロアルキル基、 $n$ は0または1の整数を示す。)

および



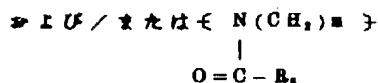
(ただし、 $R$ は環状酸無水物から  $\begin{array}{c} -COO- \\ | \quad | \\ O \quad O \end{array}$

を除いた残基を示す。)

ならびに必要な応じ



(ただし、 $B_1 \sim B_4$ はそれぞれ水素原子、アルキル基もしくは置換基を有するアルキル基またはアリール基もしくは置換基を有するアリール基を示す。)



(ただし、 $R_1$ は水素原子、アルキル基またはアリール基、 $m$ は2または3の整数を示す。)

をゴムに含有せしめたことを特徴とする非粘着性ゴム組成物に係るものである。

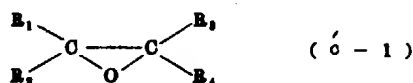
本発明に於いて上記共重合体をゴム組成物中に配合することにより、加硫成形後のゴム成形物表面に該共重合体のブリード(表面にしみ出ること)がみこり、非粘着性表面を有するに至る。更に本発明に於いては上記目的ばかりでなく次の様な効果も発揮される。即ち(Ⅰ)ゴム成形加硫の工程に於いても金型からの型離れが向上し外部離型剤を必要としなくなり、(Ⅱ)加硫成形物の表面にパーフルオロアルキル基に基づく撥水、撥油性を賦与出来、

水性並びに油性の汚れに対し抵抗性が向上しゴムの劣化を抑制出来る。更にはまた(4)従来ゴム製品同志を積み重ねた場合に該製品同志間で生ずる接着層を防止するためにタルクやアルミナ粉末の如き粉末防止剤の使用を必要としたが、本発明ではこのような防止剤の必要がなく、作業性が著しく向上するという効果を奏する。

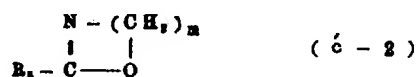
本発明に於いて使用される共重合体自体は公知のものであり、たとえば特開昭58-189696号や特開昭58-189697号に記載されている。

本発明における共重合体は、公知のものであっても、特開昭58-189696号や特開昭58-189697号に記載されている。

即ち本発明の共重合体(A)は(a)式：

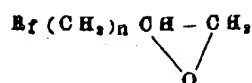


( $R_1 \sim R_4$  はそれぞれ水素原子、アルキル基もしくは置換基を有するアルキル基、アリール基もしくは置換基を有するアリール基を示す)で表わされるエポキシド及び/または



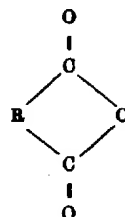
( $R_5$  は水素原子、アルキル基またはアリール基、 $n$  は2または3の整数を示す)で表わされる環状イミノエーテルを重合条件下に反応させるとによつて得られる。

前記原料物質である  $R_f(CH_2)_nCHCH_2$  なるエポキシド(b)は公知の化合物である。例えば、2-



( $R_f$  は炭素数8~21のパーフルオロアルキル基、 $n$  は0または1の整数を示す)で表わされるエポキシド、

(b)式：



( $R$  は環状酸無水物から  $-C-O-C-$  を除いた

残基を示す)で表わされる環状酸無水物及び必要に応じて

(c)式：

パーフルオロアルキル-1,2-エポキシエタン( $n=0$ の場合)はドイツ特許公開明細書第2160788号に記載されている。また、8-パーフルオロアルキル-1,2-エポキシプロパン( $n=1$ の場合)は、特公昭44-26286号公報明細書に記載されており、8-パーフルオロアルキル-2-エポキシプロパノール-1と水酸化アルカリの反応によつて製造することができる。ここでパーフルオロアルキル基は炭素数8~21であり、特に5~16の場合が好ましい。なお原料物質としてパーフルオロアルキル基の炭素数の異なる2種以上のエポキシドの混合物を使用することもできる。

他の原料物質である環状酸無水物(b)は隣接する2つの炭素原子(互いに一重結合又は二重結合の何れで連結していてもよい。)に結合した2つの

カルボキシ基から脱水された形の五員環化合物であつて、これを例示すると、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-シクロブタンジカルボン酸無水物、無水エンダイック酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2,8-ナフタレンジカルボン酸無水物等並びにこれらの置換体が挙げられる。

また前記エポキシ化合物(0-1)としてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、ブタジエンオキシド、ステレンオキシド、エピクロロヒドリン等のエピハロゲンヒドリン、メタルグリシジルエーテルやフェニルグ

リシジルエーテル等のアルキル又はアリールグリシジルエーテル等を例示することができる。

今一つの原料物質である環状イミノエーテル(0-2)の例としては、2-オキサゾリン、5,6-ジヒドロ-4H-1,8-オキサジン等並びにこれらの置換誘導体などを挙げることができる。

本発明に係る共重合体(A)においては、(a)の含有量は、10~60モル%が好ましい。10モル%よりも少ないときは、非粘着性がとぼしく、ゴムへの添加量が多量となり、ゴムの物性を低下させるおそれが生ずる。60モル%よりも多いときは、一般的にゴムに対する親和性が減少するので好ましくない。(b)および(c)については合成および親和性の点から(b)が40~50モル%、(c)が0~40モル%が最も好ましい。

尚本発明においては、(c)を共重合体成分として使用する場合にはゴム類に対するRf基含有ポリエステル化合物の相溶性が向上するなどの効果を期待出来るので好ましい。

本発明の上記非粘着賦与剤を配合すべきゴムとしては広い範囲から適宜に選択出来、たとえばイソブレンゴム、クロロブレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、珪素ゴム、ウレタンゴム等の合成ゴムばかりで無く天然ゴムも使用出来る。

本発明組成物には、この種組成物に通常使用されて来た各種の添加剤が配合出来、たとえば加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、受硫剤、滑剤、充填剤その他一般にゴムに添加される添加剤の1種または2種以上が配合される。

#### 実施例 1

下記配合組成並びに加硫条件によりゴム加硫成形品を作製し、得られた成形品の表面の非粘着特性を測定した。この際使用した非粘着性賦与剤たる含弗素ポリエステル系共重合体の内容を第1表に、また非粘着特性を第2表に示す。

尚第2表には比較のために従来公知の添加剤を配合した場合の結果をも併記する。

#### (配合組成)

ダイエル G 8 0 1 (フッ素ゴム；重量部)	
ダイケン工業(株)製)	100
パーヘキサ 2.5 B (架橋剤；日本油脂(株)製)	1.5
タイク(トリアリルイソシアレート；架橋助剤；日本化成(株)製)	4.0

カーボンブラック(「サーマックス」) 20

非粘着性賦与剤

所定量(第2  
表に記載)

(加硫条件)

プレス加硫 160°C×10分

オープン加硫 180°C×4時間

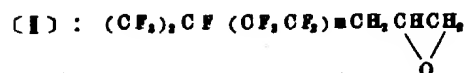
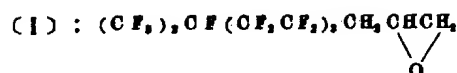
練りロール上で上記の割合で配合練りを行なつた後プレス加硫により10cm×8cm×2mmのシートを作成する。

第 1 表

本発明に係る添加剤(共重合体)			
表 示	組 成		軟 化 点 (°C)
	単 量 体	モル組成(%)	
A	(I)	56.2	48
	無水コハク酸	80.8	
	無水フタル酸	18.5	
B	(I)	55.6	102
	無水フタル酸	28.8	
	無水ピロメリット酸	16.1	
C	(I)	88.8	86
	無水コハク酸	88.8	
	2-メチル-2-オキサゾリン	88.8	
D	(I)	88.8	50
	フェニールグリシジルエーテル	14.8	
	無水フタル酸	47.6	
	2-メチル-2-オキサゾリン	4.8	

但し上記第1表に於ける(I)(II)とはまた次の

ことを示す。



ただし(II)に於いてn=8は55モル%、n=4が28モル%、n=5が11モル%、n=6が4モル%、n=7が2モル%である。

第 2 表

ダイエール801配合		ゴム表面の非粘着特性			
充てん剤名 (部)	添加剤名 (部)	接 触 角 水 (度)	アクリル酸の 吸着力 (g/cm)	ポリエスチレン 樹脂の粘性 (g/cm)	ゴム同士の 非粘着性
MTカーボンブラック (20)	—	86	925	989	×
—	ルブロンL-5 (20)	109	900	940	△
—	フッ化カーボン (20)	97	757	761	×
MTカーボンブラック (20)	エフリン酸エステル (5)	80	408	500	×
—	ステアリン酸 (5)	87	820	848	×
—	ジメチルシリコーン オイル 35008 (5)	87	700	712	×

但し上記第2表に於いてBfリン酸エステルとは

O

$$\text{OF}_2, \text{CF}_3, (\text{OF}_2, \text{CF}_3)_2, \text{OH}, \text{CH}_2\text{OP}(\text{OH})_2$$

を指し、また

## ④ 撥水性および撥油性：

接触角測定装置（ゴニオメータ）にて水及びn-ヘキサデカンの接触角を測定して撥水性および撥油性を接触角（度）で示す。

## ⑤ アクリル系の剥離力：

アクリル系を接着剤とするテープをゴム板表面にはり、ゴムロール（8kg/cmG）でおしつけた後引張試験機を用いて剥離方法は180°剥離、引張速度200mm/min、テープ巾80mmで剥離強度を測定する。

## ⑥ ポリエステル樹脂の離型性：

ダイエールG801配合		ゴム表面の非粘着特性			
充てん剤名 (部)	添加剤名 (部)	接 触 角	アクリル系の 剥離力 (g/cm)	ポリエステル 樹脂の離型性 (g/cm)	ゴム同志の 非粘着性
炭素カーボンブラック (20)	BfポリエステルA (2)	110	280	291	○
／	BfポリエステルA (5)	118	219	278	◎
／	BfポリエステルA (10)	122	200	242	◎
／	BfポリエステルB (5)	116	208	246	◎
／	BfポリエステルC (5)	115	281	398	○
／	BfポリエステルD (5)	111	360	402	○

ポリエステル樹脂（ポリセット2182APT-6：日立化成（株）製）100重量部に硬化剤としてメチルエチルパーオキサイド1重量部とをよく混合した後、8×8cmのテフロンドストランドマット（日東紡績（株））に含浸させ、ゴム板表面に手動ロールで押えつけて25℃×24時間で放置して硬化させた後、引張試験機を用いて90°ハタリ時の離型力を測定。

## ⑦ ゴム同志の非粘着性：

ゴム板を3枚重ねてゴムロール（8kg/cmG）でおさえつけた後ゴム板を手で引きはなすことによりその非粘着性を測定した。評価はつぎの基準に依った。

◎：全く接着していない（片方を持ち上げてももう一方がついてこない）

○：片方を持ち上げると他方もついて上るが、

自重によりはなれる。

△：少しの力で剥離出来る。

×：相当大きな力でなければ剥離出来ない。

## 実施例2

第1表の含フッ素ポリエステル重合体（実験番号A）をクロロブレンゴムに内添し加硫後のゴム表面の非粘着特性を第8表に示す。なおクロロブレンゴムの成形条件は次の通りである。

## 〔成形条件〕

## 1) 配合

商 品 名	割合(部)
ネオブレン8-40	100
ステアリン酸（粘着防止剤）	0.5
酸化マグネシウム（加硫剤）	2.0

酸化亜鉛(加硫剤)	5.0
ノトラックPA(老化防止剤)	2.0
ノクセラー22(加硫促進剤)	0.5
カーボンBZF(充填剤)	80
クレー(充填剤)	40
含フツ素ポリエステル重合体 (実験番号A)	0~5

## 2) 加硫条件

プレス加硫 160℃×10分

練りロールで上記割合で配合練りを行なった後、  
プレス加硫により10cm×8cm×2mmのシートを  
作成し実施例1と同じ試験方法でゴム表面の非粘  
着特性を見た。

表 3 表

含フツ素ポリエ ステル重合体 〔実験番号A〕 の内添量(部)	ゴム表面の非粘着特性			
	接 触 角	アクリル樹脂の 粘着力 (g/cm)	ポリエステル 樹脂の離型性 (g/cm)	ゴム同士の 非粘着性
	水 (度)	ヘキサデカン (度)		
0	65	15	1600	×
1	108	69	492	○
5	114	72	386	◎